

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности YSZ и композита  $55\%Al_2O_3 + 45\%YSZ$ , спеченного при разных температурах

Как видно из рисунка, при добавлении оксида алюминия понижается общая электропроводность образца. Энергия активации для чистого YSZ ( $1200^{\circ}C$ ) составила 1.42 эВ. Энергия активации проводимости для композита  $55\%Al_2O_3 + 45\%YSZ$  ( $1100^{\circ}C$ ), составила величину 1.56 эВ. Таким образом, наши данные свидетельствуют, что вклад проводимости фазы YSZ значительно выше, за счет ионной составляющей. Дальнейшие исследования электрической проводимости будут направлены на изучения композитов на основе YSZ с добавлением оксида алюминия от 30-70 %.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $PrBaFe_xCo_{2-x}O_{6-\sigma}$ ( $x=0, 0.4$ )

Малышкин Д.А., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

В настоящее время существует большой интерес к снижению рабочих температур твердооксидных топливных элементов. Важное место в поиске и создании новых катодных материалов, перспективных для реализации такого рода устройств занимают двойные перовскиты, обладающие высокой кислород-ионной и электронной проводимостью.

Данная работа посвящена изучению кристаллической структуры, ионной проводимости, кислородной нестехиометрии и коэффициента термического расширения (КТР) частично замещенного кобальтита празеодима-бария  $\text{PrBaFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_{6-\sigma}$  ( $x=0, 0.4$ ).

Поликристаллические образцы состава  $\text{PrBaFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_{6-\sigma}$  ( $x=0, 0.4$ ) были получены по глицерин-нитратной технологии. Для синтеза в качестве исходных веществ использовали оксид празеодима  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (хч), кобальт Со (металлический), карбонат бария  $\text{BaCO}_3$  (осч), оксалат железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (чда) и глицерин (ч). Исходные оксиды и карбонаты прокаливали при соответствующих температурах для удаления адсорбированной воды и/или углекислого газа.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов анализировали при комнатной температуре на воздухе (в К $\alpha$ -излучении меди ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )) методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, соответственно. Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-6. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы "CelRef", уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе "Rietica".

Ионную проводимость исследуемых соединений изучали поляризационным методом в диапазоне температур 600–900°C. Измерения проводили на специально сконструированной установке с использованием циркониевого микроэлектрода. При этом наблюдали рост проводимости с увеличением температуры и падением  $P(\text{O}_2)$ .

Методом термогравиметрического анализа была изучена относительная кислородная нестехиометрия образцов  $\text{PrBaFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_{6-\sigma}$  ( $x=0, 0.4$ ) в интервале температур 25–1100°C при  $P(\text{O}_2)=0.21$  атм. Исследования проводили на термовесах Netzsch STA 409 PC. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом йодометрического титрования с помощью автоматического потенциометрического титратора АТП-02. Образцы подвергались предварительному отжигу при температуре  $T=1100^\circ\text{C}$  в течение 10 часов с последующим медленным охлаждением  $100^\circ/\text{час}$  для достижения максимально возможного содержания кислорода на воздухе. Измерения для каждого состава проводили в шести параллелях. Например, абсолютное значение кислородной нестехиометрии при комнатной температуре на воздухе для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\sigma}$  составило  $\sigma=0.20\pm0.02$ .

Величины средних КТР определили методом высокотемпературной дилатометрии в температурном интервале 25–1100°C на воздухе. Измерения проводили на дилатометре Netzsch DIL

402С. Для этого изучаемый порошок прессовали в бруски при давлении 80атм и спекали при температуре 1240°С на воздухе в течение 10 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час. Во избежание припекания образцов к платиновой чаше использовали подложку из спекаемого материала.

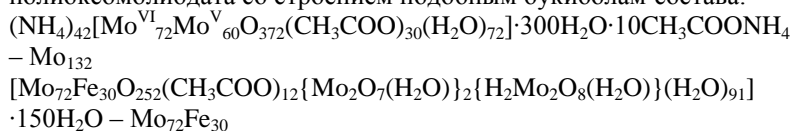
*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007-2013 гг.*

## **ПЕРЕЗАРЯДКА КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ**

*Мартынова Н.А., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Нанокластерные полиоксометаллаты – класс соединений, молекулы которых состоят из сотен атомов, имеют разнообразные структуры (тор, сфера и пр.). Уникальность их строения привлекает интерес ученых всего мира. Нами были выбраны для исследований два полиоксомолибдата со строением подобным букиболам состава:



Комплексные молекулы кластеров  $\text{Mo}_{132}$  и  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  имеют форму поллой сферы. В растворе происходит их диссоциация,  $\text{Mo}_{132}$  диссоциирует на катионы аммония и полиоксоанион, а  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  отщепляет протоны. Ранее в нашей лаборатории была обнаружена возможность перезарядки полиоксоанионов такого типа при их взаимодействии с многозарядными катионами на примере системы  $\text{Mo}_{132}$  и  $\text{La}^{3+}$  [1]. Указанные ионы образовывали достаточно прочный комплексный катион, который переносился в растворах к катоду.

В настоящей работе было продолжено исследование возможности образования комплексных катионов. Было проведено кондуктометрическое титрование растворов полиоксометаллатов растворами нитрата кальция и нитрата лантана. По результатам эксперимента были рассчитаны составы образующихся полиоксокатионов (табл. 1). При взаимодействии  $\text{Mo}_{132}$  с  $\text{La}^{3+}$  наблюдалось выпадение осадка, т.к. растворимость полученного соединения была ограниченной. Для установления состава образующихся соединений было дополнительно проведено изучение